

Process for the stereoregular polymerization of alpha-olefins

Patent Number: US4336360

A67

Publication date: 1982-06-22

Inventor(s): GIANNINI UMBERTO; CASSATA ANTONIO; LONGI PAOLO; MAZZOCCHI ROMANO

Applicant(s):: MONTEDISON SPA

Requested Patent: DE2230728 

Application Number: US19800117789 19800201

Priority Number(s): IT19710026275 19710625

IPC Classification: C08F4/02 ; C08F10/00

EC Classification: C08F10/00, C08F4/02B

Equivalents: AR192799, AT327540B, AT547572, AU4384972, AU471393, BE785332, BE785333,
 BE785334, BG26815, CA1002693, CA1002694, CA1002695, CS175433, DD98289, DE2230672,
 DE2230752, DK141781B, DK141781C, ES404230, FI54488B, FI54488C,
 FR2143346, FR2143347, FR2143348, GB1387888, GB1387889, GB1387890,
HU166276, IL39747, JP1518740C, JP52036153B, JP52039431B, JP53023871B, JP57119903,
JP62028963B, NL160285B, NL160286B, NL160286C, NL160287B, NL7208556, NL7208558,
 NL7208567, RO62447, SE440508, SU403193, TR17593, YU166672, ZA7204335

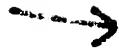
Abstract

There is disclosed a process for the stereoregular polymerization of alpha-olefins or mixtures thereof with ethylene, conducted in the presence of highly active and stereospecific new catalysts. The catalysts are obtained from the reaction of a particular Al-alkyl compound which is at least in part in the form of a complex and/or a substitution reaction product with an ester of an oxygenated organic or inorganic acid, with a supported component characterized by having surface area exceeding certain values or showing a particular X-rays spectrum, and obtained by contacting a Ti halogenated compound, preferably in the form of a complex with an electron-donor compound, with a support comprising a Mg or Mn bihalide in an activated condition. In the catalysts the ratio between the Ti compound, expressed in Ti g-atoms, and the g moles of the ester and the electron-donor compound, when present, is lower than 0.3.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

70A

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑥

Int. Cl.:

110-00
C 08 f, 3/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

⑦

Deutsche Kl.: 39 b4, 3/02

⑩

Offenlegungsschrift 2 230 728

⑪

Aktenzeichen: P 22 30 728.4

⑫

Anmeldetag: 23. Juni 1972

⑬

Offenlegungstag: 28. Dezember 1972

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: 25. Juni 1971

⑯

Land: Italien

⑰

Aktenzeichen: 26275 A-71

⑲

Bezeichnung: Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von α -Olefinen

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Montecatini Edison S. p. A., Mailand (Italien)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Vtr: Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Dipl.-Chem.; Keller, C., Dipl.-Th., Dr.-Ing.; Eishold, K.W., Dipl.-Chem.; Fues, J.F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kreisler, A. von Seling, G., Dipl.-Ing., Pat-Anwälte, 5000 Köln u. 6232 Bad Soden

㉓

Als Erfinder benannt: Giannini, Umberto; Cassata, Antonio; Longi, Paolo; Mazzocchi, Romano; Mailand (Italien)

887711-13 L. v. 13,5,76

DR. W. SCHALK · DIPLO.-ING. P. WIRTH · DIPLO.-ING. G. DANNENBERG
DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD · DR. D. GÜDEL

6 FRANKFURT AM MAIN
DR. ESCHENHEIMER STRASSE 39

U 1556/II

MONTECATINI EDISON S.p.A., Mailand / Italien

Verfahren zur stereoregulären Polymerisation
von α -Olefinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von α -Olefinen unter Verwendung neuer Katalysatoren; sie betrifft insbesondere die Polymerisation von Propylen zu kristallinem Polypropylen, das einen hohen Prozentsatz an isotaktischem Polymerisat enthält. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren eignen sich nicht nur für die stereoreguläre Polymerisation von Propylen, sondern auch für die stereoreguläre Polymerisation von Buten-1, n-Penten-1, 4-Methyl-penten-1, 3-Methyl-penten-1 und ähnlichen α -Olefinen. Sie sind ferner geeignet für die Herstellung von überwiegend isotaktischem Polypropylen mit verbesserten Bruchfestigkeitseigenschaften bei tiefen Tempera-

209853/1092

turen durch Polymerisation von Propylen in Gegenwart von geringeren Prozentsätzen an Äthylen. Das Äthylen kann während oder nach Ende der Propylenpolymerisation zugegeben werden.

Das polymerisierte Äthylen ist in dem Polymerisat im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

Eine spezielle Eigenschaft der neuen Katalysatoren ist ihre hohe Aktivität in Verbindung mit einer bemerkenswerten Stereospezifität. Auf Grund dieser Eigenschaft und insbesondere auf Grund der Tatsache, daß ihre Aktivität durch die Anwesenheit von Wasserstoff als Molekulargewichtsregulator während des Polymerisationsverfahrens nicht merklich verringert wird, ist es mit diesen neuen Katalysatoren möglich, die umständlichen Behandlungen, die bisher zur Entfernung der Katalysatorrückstände aus den Polymerisaten erforderlich waren, auszuschalten oder mindestens beträchtlich zu vereinfachen.

Es ist bereits ein Verfahren für die selektive Polymerisation von α -Olefinen zu überwiegend kristallinen isotaktischen oder zu überwiegend amorphen ataktischen Polymerisaten unter Verwendung von bestimmten, auf Träger aufgebrachten Katalysatoren vorgeschlagen worden. Bei den in diesem Verfahren vorgeschlagenen verschiedenen Katalysatortypen haben sich diejenigen als am besten für die Herstellung von überwiegend isotaktischen Poly- α -olefinen geeignet erwiesen, die aus Aluminiumtrialkylen und Titanchloriden in Form eines Komplexes mit geeigneten Äthern oder Diaminen hergestellt und auf Träger aus wasserfreiem Magnesiumchlorid (oder Mischungen von $MgCl_2$ mit Verbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen) aufgebracht worden sind.

Im Falle der Polymerisation von Propylen ist es möglich, unter

Verwendung der oben genannten Katalysatorsysteme, die aus Ti-Komplexen mit Diaminen hergestellt worden sind, und durch Arbeiten in Gegenwart von ausreichenden Mengen von inerten Lösungsmitteln, ein kristallines Polypropylen herzustellen, das höchstens bis zu 65 bis 70 % isotaktisches Polymerisat enthält.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß es durch Polymerisation von α -Olefinen in Gegenwart der nachfolgend definierten Katalysatoren möglich ist, in sehr hohen Ausbeuten Polymerisate herzustellen, deren isotaktischer Gehalt beträchtlich höher ist als derjenige der Polymerisate, die mit Katalysatoren erhältlich sind, wie sie bereits vorgeschlagen worden sind und die aus den gleichen Ti-Komplexen wie die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren hergestellt wurden. Diese Ergebnisse sind noch umso unerwarteter und überraschender, wenn man bedenkt, daß Katalysatoren, die sich von repräsentativen Vertretern der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren nur dadurch unterscheiden, daß bei ihrer Herstellung keine Mg- oder Mn-Dihalogenide als Träger verwendet worden sind, nur eine geringe oder keine Aktivität aufweisen.

Bei den in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren handelt es sich um das Reaktionsprodukt zwischen den nachfolgend angegebenen Komponenten (a) und (b), von denen mindestens eine aus einer Elektronendonorverbindung aus der Gruppe der Polyaminoverbindungen hergestellt wird:

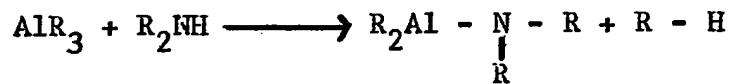
- a) Dem Additions- und/oder dem Substitutionsreaktionsprodukt einer von Estergruppen von sauerstoffhaltigen organischen und anorganischen Säuren freien Elektronendonorverbindung (oder

Lewis-Base) mit einer Al-Trialkylverbindung oder dem Additionsreaktionsprodukt der oben genannten Elektronendonorverbindung mit einer zwei oder mehrere durch ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom miteinander verbundene Al-Atome enthaltenden Al-Alkylverbindung, wobei das Reaktionsprodukt (a) dadurch charakterisiert ist, daß die als Additionsverbindung mit der Elektronendonorverbindung vorliegende aluminiumorganische Verbindung in einer Menge innerhalb des Bereiches von 0,01 bis 1 Mol pro Mol der Ausgangs-Al-Verbindung und die als Substitutionsverbindung vorliegende Al-Verbindung in einer Menge von 0,01 bis 0,9 Mol pro Mol der Ausgangs-Al-Verbindung vorhanden sind, und

b) dem Produkt, das beim Kontakt einer halogenierten Verbindung von bivalentem, trivalentem oder tetravalentem Ti, vorzugsweise in Form einer Additionsverbindung mit einer Elektronendonorverbindung, mit einem Träger gebildet wird, der besteht aus oder enthält ein wasserfreies Dihalogenid von Li oder Mn , wobei der Träger und die Komponente (b) dadurch charakterisiert sind, daß sie eine spezifische Oberflächengröße von mehr als $3 \text{ m}^2/\text{g}$ haben, oder wobei die Komponente (b) dadurch charakterisiert ist, daß in ihrem Röntgenpulverspektrum die stärksten Beugungslinien, die für das Röntgenpulverspektrum der normalen nicht-aktivierten Mg - und Mn -Dihalogenide charakteristisch sind, verbreitert sind, und wobei die Komponente (b) ferner dadurch charakterisiert ist, daß die Menge der darin enthaltenen Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, weniger als 0,3 g-Atom pro der Gesamtmenge der in gebundener (kombinierter Form) in dem Katalysator vorhandenen Elektronendonorverbindung beträgt.

Unter dem hier verwendeten Ausdruck "Additions- oder Substitutionsreaktionsprodukt" einer Elektronendonorverbindung mit der unter

a) angegebenen Al-Alkylverbindung ist das Produkt zu verstehen, das besteht aus oder enthält jeweils einen Komplex der Elektronendonorverbindung mit der Al-Alkylverbindung und der Verbindung, die aus der Umsetzung eines Al-Trialkyls mit einer Elektronendonorverbindung resultiert, die nicht mehr als ein aktives Wasserstoffatom enthält, das mit dem Al-Trialkyl reagieren kann unter Bildung einer Substitutionsreaktion, beispielsweise nach der Gleichung:



Zur Herstellung der Komponente (a) der Katalysatoren kann jede beliebige Elektronendonorverbindung (oder Lewis-Base) der oben unter (a) angegebenen Klassen verwendet werden. Vorzugsweise wird die Komponente (a) gebildet oder sie enthält eine Additionsverbindung (oder einen Komplex) der Polyaminoverbindung mit einer Al-Trialkylverbindung.

Bei den Elektronendonorverbindungen, die zur Herstellung der Komponente (a) verwendet werden können, kann es sich handeln um Amine, Amide, Äther, Ester, Ketone, Nitrile, Phosphine, Stibine, Arsine, Phosphoramide, Thioäther, Thioester, Aldehyde, Alkoholate, Amide und Salze von organischen Säuren von Metallen der Gruppen I, II, III und IV des Periodischen Systems der Elemente. Beispiele für spezifische Verbindungen sind Triäthylamin, N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin, N,N'-Dimethylpiperazin, Dimethyläther, Diäthyläther, Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran, Aceton, Acetophenon, Benzonitril, Acetonitril, Tetramethylharnstoff, Veratrol, Nitrobenzol, Li-Butylat, Dimethylaminophenyl-lithium, Na-Dimethylamid.

Wie bereits angegeben, wird mindestens eine der Komponenten (a)

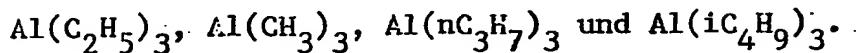
und (b) aus einer Polyaminoverbindung hergestellt. Insbesondere dann, wenn zur Herstellung der Komponente (b) keine Ti-Komplexe mit Elektronendonorverbindungen verwendet werden, muß zur Herstellung der Komponente (a) eine Polyaminoverbindung verwendet werden. Wenn zur Herstellung beider Komponenten (a) und (b) eine Polyaminoverbindung verwendet wird, sind keine weiteren Elektronendonorverbindungen erforderlich.

Bei den zur Herstellung der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren verwendeten Polyaminoverbindungen handelt es sich beispielsweise um folgende Verbindungen: 1,2,4-Trimethylpiperazin, N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin, N,N,N',-N'-Tetraäthyläthylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylmethylenediamin, 2-Dimethylamino-pyridin, N,N'-Dimethylpiperazin, o-Phenylenediamin, N,N'-Dibenzyläthylendiamin, N,N',N"-Trimethyldiäthylentriamin und 2,3-N,N'-Dimethyl-naphthylendiamin.

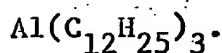
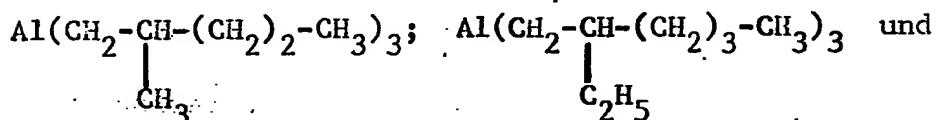
Bei den bevorzugten Polyaminen handelt es sich um solche, die tertiäre Aminogruppen enthalten. Neben den Aminogruppen können die Polyaminoverbindungen auch andere funktionelle Gruppen, wie z.B. Hydroxygruppen, Ketogruppen und Nitrogruppen, enthalten. Die funktionellen Gruppen enthalten vorzugsweise keine aktiven Wasserstoffatome. Beispiele für geeignete substituierte Polyaminoverbindungen sind 1,3-Bis(dimethylamino)propanol-2, α,α' -Äthylendiimino-di-(o-kresol), N'-(2-Hydroxypropyl)-2-methyl-1,2-propandiamin.

Das bevorzugte Molverhältnis von Base zu Al-Alkylverbindung in der Komponente (a) liegt unterhalb 1, vorzugsweise zwischen 0,3 und 0,5, wenn zur Herstellung der Komponente (a) eine Polyaminoverbindung verwendet wird.

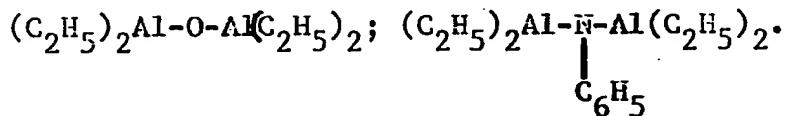
Zur Herstellung der Komponente (a) sind die folgenden Al-Trialkylverbindungen besonders geeignet:



Beispiele für andere Al-Trialkyle sind folgende:



Die metallorganischen Verbindungen, die zwei oder mehrere durch ein O- oder N-Atom miteinander verbundene Al-Atome enthalten, werden durch Umsetzung einer Al-Trialkylverbindung mit Wasser, Ammoniak oder einem primären Amin nach an sich bekannten Verfahren hergestellt. Beispiele für solche Verbindungen sind:



Die Komponente (a) des Katalysators kann nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Die bevorzugte Methode besteht darin, daß man die Elektronendonatorverbindung mit der aluminiumorganischen Verbindung in einem geeigneten Molverhältnis vor dem Kontaktieren mit der Komponente (b) umsetzt. Das Ausgangsmolverhältnis von Base zu aluminiumorganischer Verbindung variiert im allgemeinen von 0,01 bis 1, es können jedoch auch höhere Verhältnisse angewendet werden, wenn die Bildungsenthalpie der Additionsverbindung niedrig ist wie im Falle von Diphenyläther und Ethylphenyläther, wobei das Verhältnis bis zu 1,5

209853/1092

BAD ORIGINAL

betragen kann. Eine andere geeignete Methode zur Herstellung der Komponente (a), die gleichzeitig die Herstellung des Mg- und Mn-Halogenids in einer aktiven Form, die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren geeignet ist, erlaubt, besteht darin, daß man eine Additionsverbindung zwischen dem Mg- oder Mn-Halogenid und einer Elektronendonorverbindung mit einem Al-Trialkyl umsetzt, das in einer solchen Menge verwendet wird, daß das Molverhältnis von Trialkyl zu Base mehr als 1 beträgt. Nach einer anderen Methode wird die Komponente (a) *in situ* gebildet durch Umsetzung der Al-Trialkylverbindung mit der Komponente (b) und anschließende Zugabe der Base in einer zur Bildung der Komponente (a) geeigneten Menge.

Bei den Elektronendonorverbindungen, die zur Herstellung der Komponente (b) verwendet werden können, kann es sich um die gleichen Verbindungen handeln, wie sie oben bereits für die Herstellung der Komponente (a) angegeben sind, oder es kann sich um davon verschiedene Verbindungen handeln, vorausgesetzt, daß mindestens eine der Komponenten (a) und (b) aus einer Polyaminoverbindung hergestellt wird. Zur Herstellung der Komponente (b) ist jede beliebige Elektronendonorverbindung geeignet. Beispiele für geeignete Elektronendonorverbindungen sind: N,N,-N',N'-Tetramethyläthylendiamin, Veratrol, Äthylbenzoat, Aceton, 2,5-Hexandion, Dimethylmaleat, Dimethylmalonat, Tetrahydrofurfurylmethyläther, Nitrobenzol, Diäthylcarbonat, Acetophenon, 1,2,4-Trimethylpiperazin und Äthylacetat.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse sowohl im Hinblick auf die Aktivität als auch im Hinblick auf die Stereospezifität des Katalysators werden erhalten bei Verwendung von Ti-Komplexen

mit einer Polyaminoverbindung. Spezifische Polyaminoverbindungen, die verwendet werden können, sind solche, wie sie bei der Herstellung der Komponente (a) angegeben sind. Bei der Ti-Verbindung, die verwendet werden kann, kann es sich um irgendeine halogenierte Verbindung von bivalentem, trivalentem und tetravalentem Titan handeln. Beispiele für solche Verbindungen sind:

$TiCl_4$, $TiCl_3$, TiJ_4 , $Ti(OC_3H_7)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$, $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$, $Ti[O-C(CH_3)=CH-CO-CH_3]_2Cl_2$, $Ti[N(C_2H_5)_2]Cl_3$, $Ti[N(C_6H_5)_2]Cl_3$, $Ti(C_6H_5COO)Cl_3$, $[N(C_4H_9)_4]_2TiCl_6$, $[N(CH_3)_4]Ti_2Cl_9$, $TiBr_4$, $TiCl_3OSO_2C_6H_5$ und $LiTi(OC_3H_7)_2Cl_3$.

Die Katalysatorkomponente (b) kann ebenfalls nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Eine dieser Methoden, die auch die bevorzugte Methode ist, besteht darin, daß man das Mg- oder Mn-Halogenid, das vorzugsweise in voraktivierter Form vorliegt, mit der Ti-Verbindung kontaktiert, die vorher mit der Base in einen Komplex überführt worden ist, und den Kontakt unter solchen Bedingungen durchführt, bei denen das erhaltene Produkt eine spezifische Oberflächengröße von mehr als $3 m^2/g$ hat und/- oder sein Röntgenspektrum eine Verbreiterung der stärksten Beugungslinien aufweist, die für das Röntgenspektrum der normalen, nicht-aktivierten Mg- und Mn-Dihalogenide charakteristisch sind. Dies kann beispielsweise durch trockenes Vermahlen des Trägers in Gegenwart der Ti-Verbindung erzielt werden. Gute Ergebnisse werden auch durch einfaches Vermischen der Ti-Verbindung mit voraktivierten Mg- oder Mn-Dihalogeniden mit einer spezifischen Oberflächengröße von mehr als $3 m^2/g$ erhalten.

Eine andere Methode, welche die Herstellung der Ti-Additionsverbindung "in situ" erlaubt, besteht darin, daß man die zur Bildung der Komponente (a) geeignete Elektronendonor-

verbindung vor oder nach der Zugabe des Al-Alkyls zu der vorher auf einen Träger aufgebrachten Ti-Verbindung zugibt. Beispiele für Ti-Additionsverbindungen sind:

$\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{TiCl}_4 \cdot p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$;
 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $\text{TiCl}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ und $\text{TiCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Die Menge der auf dem Träger vorhandenen Ti-Verbindungen liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, ausgedrückt als Ti-Metall. Die Menge der in dem Katalysator vorhandenen Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, beträgt weniger als 0,3 g-Atom pro Mol der Gesamtmenge der in gebundener (kombinierter Form) in dem Katalysator vorhandenen Elektronendonatorverbindung, vorzugsweise beträgt die Menge weniger als 0,1 g-Atom, sie liegt insbesondere innerhalb des Bereiches von 0,05 bis 0,005 g-Atom. Das Al/Ti-Molverhältnis liegt im allgemeinen zwischen 10 und 1000. Unter dem Mg- und Mn-Dihalogenid in aktiver Form sind die Halogenide mit spezifischen Oberflächengrößen von mehr als $3 \text{ m}^2/\text{g}$ und/oder solche Dihalogenide zu verstehen, deren Röntgenpulverspektrum eine Verbreiterung der stärksten Beugungslinien aufweist, die für die normalen, nicht-aktivierten Mg- und Mn-Dihalogenide charakteristisch sind. Die Mg- und Mn-Dihalogenide in der aktiven Form können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Eine geeignete Methode besteht darin, daß man die Halogenide in Alkoholen, Äthern oder anderen organischen Lösungsmitteln löst und anschließend den größeren Anteil des Lösungsmittels durch schnelle Verdampfung entfernt und dann die Entfernung unter verminderter Druck und bei Temperaturen, die im allgemeinen oberhalb 100°C und insbesondere zwischen 150 und 500°C liegen, vervollständigt. Aktivierte Formen von Mg- und Mn-Halogeniden können auch durch

sehr feines Mahlen und im allgemeinen nach jedem beliebigen anderen physikalischen Verfahren erhalten werden, bei dem die Teilchen des Trägers Reibungs- und/oder Scherkräften unterworfen sind.

Eine andere Methode besteht darin, ein hydratisiertes Mg- oder Mn-Halogenid mit einer Al-Trialkylverbindung, insbesondere Al-Triisobutyl, in einem Molverhältnis von Al-Trialkyl zu dem in dem Metallhalogenid vorhandenen H_2O von größer/gleich 2 umzusetzen. Die bevorzugte Methode zur Aktivierung des Mg- und Mn-Halogenids besteht darin, daß man das nicht-aktivierte Mg- oder Mn-Halogenid mahlt, was nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt wird. Das Mahlen wird vorzugsweise in einer Kugelmühle in trockenem Zustand und in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt. Den Mg- oder Mn-Halogeniden können wasserfreie Verbindungen von Elementen der Gruppen I, II, III und IV des Periodischen Systems der Elemente zugesetzt werden, ohne daß dadurch die Aktivität des daraus hergestellten Katalysators wesentlich herabgesetzt wird, was jedoch den Vorteil hat, daß die negativen Effekte der hohen Chloridgehalte auf das Polymerisat verringert oder sogar ausgeschaltet werden. Um eine wesentliche Änderung der Katalysatoraktivität zu vermeiden, dürfen die oben genannten wasserfreien Verbindungen von Elementen der Gruppen I, II, III und IV des Periodischen Systems der Elemente mit den Mg- und Mn-Halogeniden praktisch nicht reagieren. Typische Beispiele für die oben genannten Verbindungen, die verwendet werden können, sind folgende:

$LiCl$, $CaCO_3$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , TiO_2 , $Na_2B_4O_7$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaSO_4$, $BaCO_3$, $Al_2(SO_4)_3$, B_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 .

Die Menge dieser Substanzen, die dem wasserfreien Mg- und Mn-Halogenid einverleibt werden kann, ohne die Aktivität des daraus hergestellten Katalysators wesentlich zu ändern, kann innerhalb eines breiten Bereiches variiert werden, der beispielsweise 30 bis 90 Gew.-% betragen kann. Wie bereits angegeben, ist die spezifische Oberflächengröße des Trägers, der besteht aus oder enthält das aktivierte wasserfreie Dihalogenid von Mg und Mn $> 3 \text{ m}^2/\text{g}$. Gute Ergebnisse werden mit spezifischen Oberflächengrößen innerhalb des Bereiches von 20 bis $30 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten.

Es wurde nun gefunden, - und das stellt einen weiteren Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens dar- daß die Polymerisation von Propylen in flüssiger Phase praktisch in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt werden kann, ohne daß der Isotaktizitätsindex des erhaltenen Polymerisats merklich herabgesetzt wird. Dieses Ergebnis ist überraschend, da bei dem bereits früher vorgeschlagenen Verfahren die Stereospezifität des dabei verwendeten Katalysators merklich herabgesetzt wird, wenn die Polymerisation in flüssigem Propylen durchgeführt wird. Die Verwendung von flüssigem Propylen ermöglicht andererseits im Hinblick darauf, daß das Verfahren in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt wird, die Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit, was zu einem höheren stündlichen Durchsatz der Polymerisationsreaktoren führt.

Die Bedingungen, unter denen die Polymerisation der α -Olefine unter Verwendung der neuen Katalysatoren durchgeführt wird, sind an sich bekannt. Die Polymerisation wird bei Temperaturen innerhalb des Bereiches von -80 bis +150, vorzugsweise von 0 bis 100°C durchgeführt, wobei man mit Partialdrücken der

209853/1092

BAD ORIGINAL

α -Olefine arbeitet, die oberhalb Atmosphärendruck liegen. Die Polymerisation kann sowohl in flüssiger Phase in Gegenwart oder in Abwesenheit eines inerten Verdünnungsmittels als auch in der Gasphase durchgeführt werden. Bei den α -Olefinen handelt es sich im allgemeinen um Olefine der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in der R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele für solche α -Olefine sind Propylen, Buten-1,4-Methylpenten-1. Wie oben angegeben, kann das Verfahren auch zur Polymerisation von Mischung von α -Olefinen mit kleineren Mengenanteilen Äthylen angewendet werden.

Beispiele für inerte Verdünnungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie n-Hexan, n-Heptan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol. Die Regulierung des Molekulargewichtes des Polymerisats während der Polymerisation wird ebenfalls nach bekannten Verfahren durchgeführt, wobei man beispielsweise in Gegenwart von Alkylhalogeniden, zink- oder cadmiumorganometallischen Verbindungen oder Wasserstoff arbeitet. Wie bereits erwähnt, wird durch die Anwesenheit von Wasserstoff als Molekulargewichtsregulator in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Aktivität und Stereospezifität der Katalysatoren nicht merklich herabgesetzt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Die darin angegebenen Prozentsätze beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht, die Eigenviskosität (inherent viscosity) des Polymerisats [η_{in}] wurde unter Verwendung von

Konzentrationen von 0,25 g Polymerisat in 100 cm³ Lösungsmittel bei 135°C in Tetralin gemessen.

Beispiel 1

11,777 g wasserfreies MgCl₂ und 0,7924 g des Komplexes TiCl₄ · (CH₃)₂N-CH₂CH₂-N(CH₃)₂ wurden in einer Stickstoffatmosphäre 16 Stunden lang in einer Glasmühle (Länge 100 mm, Durchmesser 50 mm) gemahlen, die 550 g Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 9,5 mm enthielt. Die spezifische Oberflächengröße des gemahlenen Produktes betrug 8 m²/g.

0,7697 g der so gemahlenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 0,993 Gew.-%) wurden in der Lösung suspendiert, die vorher bei Raumtemperatur und bei 10-minütiger Aufrechterhaltung dieser Temperatur aus 0,82 g Al(C₂H₅)₃ und 0,33 g Tetramethylharnstoff in 50 cm³ wasserfreiem und entlüftetem n-Heptan hergestellt worden war, und die so erhaltene Suspension wurde unter trockenem Argondruck in einen Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit einem Fassungsvermögen von 3 l, der mit einem Magnetruhrer versehen war, auf 65°C erhitzt worden und 900 g wasserfreies Propylen enthielt. Das Rühren wurde nach 6 Stunden beendet, das nicht-polymerisierte Propylen wurde ausgetragen und aus dem Autoklaven wurde ein weißes pulverförmiges Produkt entnommen, das nach dem Trocknen ein Gewicht von 250 g hatte, entsprechend einer Ausbeute von 40 000 g Polymerisat pro Gramm verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 81 %. Die Eigenviskosität (inherent viscosity) des rohen Polymerisats betrug 3,48 dl/g.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei diesmal 0,596 g des Pro-

duktes verwendet wurden, das durch gemeinsames Vermahlen von $MgCl_2$ und $TiCl_4 \cdot (CH_3)_2-N-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt worden war, wobei der Tetramethylharnstoff durch 0,585 g Diäthylsulfid ersetzt wurde. Die spezifische Oberflächengröße des gemahlenen Produktes betrug $13 m^2/g$. Das Röntgenspektrum zeigte eine Verbreiterung der stärksten Beugungslinien, die für $MgCl_2$ charakteristisch sind. Es wurden 370 g Polypropylen erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 62 000 g Polymerisat pro Gramm verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 83 %, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,32 dl/g.

Beispiel 3

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei diesmal 0,579 g des Produktes verwendet wurden, das durch gemeinsames Vermahlen von $MgCl_2$ und des Ti-Komplexes, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhalten wurde, wobei diesmal der Tetramethylharnstoff durch 0,73 g Hexamethylphosphoramid ersetzt wurde. Nach 6-stündiger Polymerisation erhielt man 206 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 34 000 g pro Gramm Ti. Der Extraktionsrückstand mit siedendem n-Heptan betrug 82,5 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,67 dl/g.

Beispiel 4

Das Beispiel 1 wurde wiederholt unter Verwendung von 0,595 g des Produktes, das durch gemeinsames Vermahlen von $MgCl_2$ mit $TiCl_4 \cdot (CH_3)_2-N-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhalten worden war und wobei diesmal der Tetramethylharnstoff durch 0,33 g $(CH_3)_2-N-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ ersetzt wurde. Man erhielt 407 g Polypropylen, das entspricht einer Ausbeute von

63 000 g pro Gramm Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 87 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 5,25 dl/g.

Beispiel 5

9,583 g wasserfreies $MgCl_3$ und 0,678 g des Komplexes $TiCl_4$. 1,2,4-Trimethylpiperazin wurden wie in Beispiel 1 beschrieben, gemahlen. 0,690 g der so gemahlenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,00 % und einer spezifischen Oberflächengröße von $26 m^2/g$) wurde für die Polymerisation von Propylen verwendet, die wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt wurde, wobei diesmal jedoch der Tetramethylharnstoff durch 0,426 g Äthyläther ersetzt wurde. Man erhielt 235 g Polymerisat in einer Ausbeute von 34 000 g pro Gramm verwendetem Ti. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 5,6 dl/g, der Rückstand in siedendem n-Heptan belief sich auf 88 %.

Beispiel 6

0,3055 g des durch gemeinsames Vermahlen von $MgCl_2$ und $TiCl_4$ $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3$ wie in Beispiel 1 beschrieben erhaltenen Katalysators wurden in $290 cm^3$ n-Heptan gelöst, dem eine Lösung von 0,435 g $Al(C_2H_5)_3$ und 0,325 g $N(C_2H_5)_3$, gelöst in $10 cm^3$ n-Heptan, zugegeben wurde. Die Suspension wurde unter einer Stickstoffatmosphäre in einen 1 Liter-Schüttelautoklaven aus rostfreiem Stahl, der bei einer Temperatur von $65^\circ C$ gehalten wurde, eingeführt. Dann wurde Propylen eingeführt bis zu einem Druck von 8 Atmosphären und der Druck (durch kontinuierliches Einführen des Monomeren) und die Temperatur wurden während der gesamten Dauer des Versuchs konstant gehalten. Nach 5 Stunden wurde die Polymerisation beendet und nach der Behandlung mit einer Aceton/Methanol(1/1)-Mischung, nach dem

209853/1092

BAD ORIGINAL

Filtrieren und Trocknen erhielt man 44 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 14500 g pro Gramm Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 82,5 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisat betrug 4,35 dl/g.

Beispiel 7

Das Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei diesmal 0,323 g des auf einen Träger aufgebrachten Katalysators, 0,41 g $Al(C_2H_5)_3$ verwendet wurden und das Triäthylamin durch 0,165 g Tetramethylharnstoff ersetzt wurde. Man erhielt 53 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 16500 g pro Gramm Titan. Der Extraktionsrückstand mit siedendem n-Heptan belief sich auf 81,5 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,84 dl/g.

Beispiel 8

Das Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei in diesem Falle 0,315 g des auf einen Träger aufgebrachten Katalysators und 0,44 g $Al(C_2H_5)_3$ verwendet wurden und das Triäthylamin durch 0,214 g Athyläther ersetzt wurde. Man erhielt 49 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 15500 g pro Gramm Titan. Der Extraktionsrückstand mit siedendem n-Heptan betrug 91,3 %, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,98 dl/g.

Beispiel 9

11,796 g wasserfreies $MgCl_2$ und 0,364 g des Komplexes $TiCl_4 \cdot (C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$ wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, gemahlen. 0,586 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,07 Gew.-%) wurden zur Wiederholung des Beispiels 1 verwendet, wobei diesmal der Tetramethylharnstoff durch 1,09 g

209853/1092

BAD ORIGINAL

Tri-n-butylphosphin ersetzt wurde. Nach 6-stündiger Polymerisation erhielt man 490 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 83500 g pro Gramm Ti. Der Extraktionsrückstand mit siedendem n-Heptan betrug 32 %, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,4 dl/g.

Beispiel 10

11,224 g wasserfreies $MgCl_2$ und 0,834 g des Komplexes $TiCl_4 \cdot (CH_3)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ wurden wie in Beispiel 1 beschrieben, gemahlen. 0,82 g $Al(C_2H_5)_3$ und 0,33 g $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ wurden successive zu 0,596 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,085 Gew.-%), die in 50 cm³ n-Heptan suspendiert war, zugegeben und die dabei erhaltene Suspension wurde unter einem trockenen Argondruck in einen 3 Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt, der einen Magnetrührer aufwies, auf eine Temperatur von 65°C erhitzt war und 900 g wasserfreies Propylen enthielt. Nach 6-stündiger Polymerisation erhielt man 360 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 55600 g pro Gramm Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 84,5 %, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,72 dl/g.

Beispiel 11

10,57 g wasserfreies $MgCl_2$ und 0,45 g $TiCl_4$ wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, gemahlen. 0,556 g der so gemahlenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,03 Gew.-%) wurden in einer Lösung von 0,012 g $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ in 10 cm³ n-Heptan suspendiert. Das Ganze wurde 45 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde die Lösung von 0,32 g $Al(C_2H_5)_3$ und 0,33 g $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ in 40 cm³ n-Heptan zugegeben und die so erhaltene Suspension wurde unter einem trockenen Argondruck in einen 3-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl

209853/1092

BAD ORIG...

eingespritzt, der mit einem Magnetrührer versehen war, auf eine Temperatur von 65°C erhitzt war und 900 g wasserfreies Propylen enthielt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 255 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 41000 g pro Gramm Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 79 %, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 5,94 dl/g.

Beispiel 12

11,224 g wasserfreies $MgCl_2$ und 0,834 g des Komplexes $TiCl_4 \cdot (CH_3)_2N-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$ wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, gemahlen. 0,625 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,085 Gew.-%) wurden in der Lösung von 0,82 g $Al(C_2H_5)_3$ und 0,428 g Äthyläther in 50 cm^3 wasserfreiem n-Heptan (die Lösung wurde bei Raumtemperatur hergestellt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur gehalten) suspendiert und die so erhaltene Suspension wurde unter einem trockenen Argondruck in einen 3-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt, der mit einem Magnetrührer versehen und auf eine Temperatur von 65°C erhitzt worden war und 900 g wasserfreies Propylen und 1,35 Liter H_2 enthielt. Nach 3,5-stündiger Polymerisation erhielt man 545 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 80000 g pro Gramm Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 33,7 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,28 dl/g.

Beispiel 13

11,224 g wasserfreies $MgCl_2$ und 0,834 g des Komplexes $TiCl_4 \cdot (CH_3)_2N-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$ wurden wie in Beispiel 1 beschrieben, gemahlen. 0,560 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Ti-

Gehalt von 1,035 Gew.-%) wurden in der Lösung von 0,82 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,75 g $\text{t}\text{hyläther}$ in 50 cm^3 wasserfreiem n-Heptan suspendiert und die dabei erhaltene Suspension wurde unter einem trockenen Argondruck in einen mit einem Magnetrührer, auf eine Temperatur von 65°C erhitzten und 900 g wasserfreies Propylen enthaltenden 3-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 108 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 17800 g pro Gramm Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 90 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 5,9 dl/g.

Beispiel 14

13,9344 g wasserfreies MgCl_2 und 0,9595 g des Komplexes $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ wurden wie in Beispiel 1 beschrieben, gemeinsam gemahlen. 0,3825 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,01 Gew.-%) wurden in der Lösung von 0,82 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,254 g $\text{CH}_3\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCH}_3$ in 50 cm^3 wasserfreiem n-Heptan suspendiert und die dabei erhaltene Suspension wurde unter einem trockenen Argondruck in einen auf 65°C erhitzten und 340 g wasserfreies Propylen enthaltenden 1 Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Nach 5-stündiger Umsetzung erhielt man 93 g Polypropylen, entsprechend einer Ausbeute von 23500 g pro Gramm Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 86 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 5,28 dl/g.

Beispiel 15

14,09 g wasserfreies MgCl_2 und 0,9745 g des Komplexes $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben,

gemeinsam gemahlen. 0,4842 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,15 %) wurden in der Lösung von 0,82 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,33 g N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin in 50 cm³ wasserfreiem n-Heptan suspendiert und die dabei erhaltene Suspension wurde unter einem trockenen Argondruck in einen auf eine Temperatur von 65°C erhitzten und 310 g wasserfreies Propylen enthaltenden 1 Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 100 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 18000 g pro Gramm Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 77 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 5,92 dl/g.

Beispiel 16

11,224 g wasserfreies MgCl_2 und 0,8337 g des Komplexes $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, gemeinsam gemahlen. 0,3418 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,085 Gew.-%) wurden in der Lösung von 0,82 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,257 g Acetophenon in 50 cm³ wasserfreiem n-Heptan suspendiert und die dabei erhaltene Suspension wurde unter einem trockenen Argondruck in einen auf einer Temperatur von 65°C gehaltenen und 285 g wasserfreies Propylen enthaltenden 1 Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 171 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 46 000 g pro Gramm Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 79,5 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,76 dl/g.

Beispiel 17

13,1589 g wasserfreies MgCl_2 und 0,915 g des Komplexes $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ wurden in einer Stickstoffatmosphäre

16 Stunden lang unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen gemahlen. 0,5809 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,02 %) wurden zur Wiederholung des Beispiels 1 verwendet, wobei diesmal der Tetramethylharnstoff durch 0,0396 g CH_3COCl_3 ersetzt wurde. Nach 6-stündiger Polymerisation erhielt man 570 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 96500 g/Gramm Ti. Der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 75,5 %. Die Eigenviskosität des rohen Produktes betrug 2,35 dl/g.

Beispiel 18

9,583 g wasserfreies MgCl_2 und 0,678 g des Komplexes TiCl_4 · 1,2,4-Trimethylpiperazin wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, gemahlen. 0,3916 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,0 Gew.-%) wurden zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen verwendet, wobei diesmal der Tetramethylharnstoff durch 0,470 g 1,2,4-Trimethylpiperazin ersetzt wurde. Man erhielt 240 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 64 500 g pro Gramm Ti. Der Rückstand der Extraktion mit n-Heptan betrug 77 %, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,60 dl/g.

Beispiel 19

10,7525 g wasserfreies MgCl_2 und 0,749 g des Komplexes TiCl_4 · $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ wurden 16 Stunden lang, wie in Beispiel 1 beschrieben, gemahlen. Zu der Lösung von 2 ml $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 40 ml n-Heptan wurde die Lösung von 0,515 ml Äthanol in 10 ml n-Heptan zugetropft, zu dieser Lösung wurden 0,1675 g des oben beschriebenen Katalysators zugegeben, der 1,02 % Titan enthielt.

Die so erhaltene Suspension wurde in einen auf 65°C erhitzten und 920 g Propylen enthaltenden 3 Liter-Autoklaven eingespritzt. Nach 6 Stunden wurde die Polymerisation gestoppt und man erhielt 225 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 130 000 g pro Gramm Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 62,3 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,5 dl/g.

Beispiel 20

11,2 g wasserfreies $MgCl_2$ und 0,7555 g des Komplexes $TiCl_4 \cdot (CH_3)_2N-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$ wurden 16 Stunden lang nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren gemahlen. 0,2931 g des so hergestellten Katalysators (der 0,991 Gew.-% Titan enthielt) wurden zum Polymerisieren von Propylen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 verwendet, wobei diesmal das Triäthylamin durch 0,378 g Dibutyläther ersetzt wurde. Auf diese Weise erhielt man 80 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 27600 g Polymerisat pro Gramm verwendetem Titan. Der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 76,5 %.

Beispiel 21

11,3913 g wasserfreies $MgCl_2$ und 0,7853 g des Komplexes $TiCl_4 \cdot (CH_3)_2N-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$ wurden 16 Stunden lang nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren gemahlen. 0,1923 g des so erhaltenen Produktes (mit 1,01 Gew.-% Titan) wurden zum Polymerisieren von Propylen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 verwendet, wobei diesmal das Triäthylamin durch 0,35 g Ethylphenyläther ersetzt wurde. Auf diese Weise erhielt man 48 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 24600 g Polymerisat pro Gramm verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 69%.

Beispiel 22

9,291 g wasserfreies $MgCl_2$ und 0,6620 g des 1:1-Komplexes $TiCl_4/1,4$ -Dimethylpiperazin wurden 16 Stunden lang nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren gemahlen. 0,82 g $Al(C_2H_5)_3$ und 0,43 g Diäthyläther wurden in 10 ml n-Heptan 10 Minuten lang miteinander umgesetzt, die erhaltene Lösung wurde mit n-Heptan bis auf 1000 ml verdünnt und nach der Zugabe von 0,6133 g des wie oben beschrieben hergestellten, auf einen Träger aufgebrachten Katalysators (mit 1,05 Gew.-% Titan) wurde diese in einen auf 55°C erhitzten 3 Liter-Autoklaven eingeführt. Dann wurden 800 g Propylen zugegeben und es wurde 7 Stunden lang gerührt, wobei während dieser Zeit die Temperatur konstant gehalten wurde. Auf diese Weise erhielt man 112 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 17400 g Polymerisat pro Gramm verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 77,2 %, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,68 dl/g.

Beispiel 23

13,9684 g wasserfreies $MgCl_2$ und 0,9770 g des Komplexes $TiCl_4 \cdot (C_2H_5)_2N-CH_2CH_2-N(C_2H_5)_2$ wurden 16 Stunden lang nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren gemahlen. 0,2757 g des so hergestellten Katalysators (mit 0,87 Gew.-% Titan) wurden zum Polymerisieren von Propylen nach dem in Beispiel 6 angegebenen Verfahren verwendet. Man erhielt 21 g Polymerisat, der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 76 %.

Beispiel 24

9,6 g wasserfreies $MgCl_2$ und 0,405 g $TiCl_4$ wurden 16 Stunden lang, wie in Beispiel 1 beschrieben, gemahlen. 0,2893 g des so herge-

stellten Produktes (mit 1 Cew.-% Titan) wurden zum Polymerisieren von Propylen nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren verwendet, wobei diesmal der Tetramethylharnstoff durch 0,334 g N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin ersetzt wurde. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 280 g Polymerisat. Der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 63,5 %.

Beispiel 25

Das Beispiel 24 wurde wiederholt, wobei diesmal 0,3039 g des durch gemeinsames Vermahlen von $MgCl_2$ und $TiCl_4$ erhaltenen Katalysators verwendet wurden und wobei das Tetramethyläthylendiamin durch 0,35 g 2-Dimethylaminopyridin ersetzt wurde. Auf diese Weise erhielt man 70 g Polymerisat, der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 60,5 %, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,70 dl/g.

Beispiel 26

Das Beispiel 24 wurde wiederholt, wobei diesmal 0,2578 g des durch gemeinsames Vermahlen von $MgCl_2$ und $TiCl_4$ erhaltenen Katalysators verwendet wurden und das Tetramethyläthylendiamin durch 0,470 g N,N,N',N'-Tetramethyl-o-phenylenediamin ersetzt wurde. Auf diese Weise erhielt man 78 g Polymerisat, der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 65 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,43 dl/g.

Patentansprüche

1). Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von α -Olefinen der Formel $\text{CH}=\text{CR}_1$, in der R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, und von Katalysatoren der α -Olefine mit Ethylen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, der aus den folgenden Komponenten (a) und (b) erhalten wird, von denen mindestens eine aus einer Elektronendonatorverbindung aus der Gruppe der Polyaminoverbindungen hergestellt wird:

(a) dem Additions- und/oder Substitutionsreaktionsprodukt einer Elektronendonatorverbindung (oder Lewis-Base), die frei von Estergruppen von sauerstoffhaltigen organischen und anorganischen Säuren ist, mit einer Al-Trialkylverbindung oder dem Additionsreaktionsprodukt der Elektronendonatorverbindung mit einer 2 oder mehrere durch ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom miteinander verbundene Al-Atome enthaltenden Al-Alkylverbindung, wobei das Reaktionsprodukt (a) dadurch charakterisiert ist, daß die als Additionsverbindung mit der Elektronendonatorverbindung vorhandene Al-Alkylverbindung in einer Menge innerhalb des Bereiches von 0,01 bis 1 Mol pro Mol der Ausgangs-Al-Verbindung und die als Substitutionsverbindung vorhandene Al-Verbindung in einer Menge innerhalb des Bereiches von 0,01 bis 0,9 Mol pro Mol der Ausgangs-Al-Verbindung vorliegen, und

(b) dem aus dem Kontakt einer halogenierten Verbindung von divalentem, trivalentem oder tetravalentem Titan mit einem Träger resultierenden Produkt, der besteht aus oder enthält

ein wasserfreies Bihalogenid von Ti₂ oder Mn, wobei der Träger und die Komponente (b) dadurch charakterisiert sind, daß sie eine spezifische Oberflächengröße von mehr als 3 m²/g haben, oder die Komponente (b) dadurch charakterisiert ist, daß in ihrem Röntgenpulverspektrum die stärksten Beugungslinien, die für das Röntgenpulverspektrum der normalen, nicht-aktivierten Ti₂- und Mn-Dihalogenide charakteristisch sind, verbreitert sind, und wobei die Komponente (b) ferner dadurch charakterisiert ist, daß die darin enthaltene Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, in einer Menge von weniger als 0,3 g-Atom pro Mol der Gesamtmenge der in einer gebundenen (kombinierten) Form in dem Katalysator vorhandenen Elektronendonorverbindung vorliegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) des Katalysators ein Additionsreaktionsprodukt einer Al-Trialkylverbindung mit einer Elektronendonorverbindung ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Additionsreaktionsprodukt aus einer Elektronendonorverbindung aus der Gruppe der Diamine hergestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Al-Trialkylverbindung in gebundener Form mit dem Diamin in einer Menge innerhalb des Bereiches von 0,3 bis 0,5 Mol pro Mol des Ausgangs-Al-Trialkyls vorliegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der Katalysatorkomponente (b) verwendete Ti-Verbindung eine Additionsreaktionsverbindung

mit einer Elektronendonorverbindung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ti-Verbindung eine Additionsverbindung mit einer Elektronendonorverbindung aus der Gruppe der Polyaminoverbindungen ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die als Träger verwendeten wasserfreien Mg- und Mn-Dihalogenide mit einer wasserfreien Verbindung von Metallen der Gruppen I bis IV des Periodischen Systems der Elemente, welche mit den wasserfreien Mg- oder Mn-Dihalogeniden praktisch nicht reagieren, gemischt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem Katalysator vorhandene Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% verliegt.
9. Verfahren zur Polymerisation von Propylen, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere in Gegenwart eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 polymerisiert wird.
10. Verfahren zur Polymerisation von Propylen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in flüssiger Phase im wesentlichen in Abwesenheit eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff als Molekulargleichsregulator durchgeführt wird.

2230728

- 29 -

12. Von den Katalysatorrückständen nicht gereinigtes Polypropylen,
wie es nach den Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11
erhältlich ist.

209853/1092